

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и исследовательской деятельности
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования

"Южный федеральный университет"

доктор химических наук

А.В. Метелица



« 2020 »

_____ 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» на диссертационную работу ЮСУПОВОЙ АЛЬФИИ РАВИЛЕВНЫ на тему: «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Юсуповой Альфии Равилевны посвящена изучению трансформации высокореакционных интермедиатов фото- или термоокисления ароматических азидов – нитрозооксидов, образующихся при взаимодействии нитренов с кислородом. Нитрозооксиды, являясь изоэлектронными структурами карбонилксидов и озона, характеризуются четным числом электронов, распределение которых по молекуле не может быть представлено в рамках одной валентной схемы. Следствием нестандартного электронного строения является широкий спектр химических трансформаций и взаимодействий, в которые может вовлекаться нитрозооксид. Одним из уникальных химических превращений ароматических нитрозооксидов является изомеризация, сопровождающаяся разрушением стабильной ароматической системы и образованием

сопряженного диена, содержащего нитрилоксидную и альдегидную группы. Ввиду обширного применения соединений с нитрилоксидной группой в тонком органическом синтезе для получения гетероциклических соединений, а также для построения органических соединений различных классов, исследование механизма каскадных трансформаций ароматических нитрозооксидов с промежуточным образованием соответствующих нитрилоксидов является актуальной научной задачей.

В диссертационной работе представлены результаты систематического теоретического исследования внутримолекулярных химических и конформационных превращений ароматических нитрозооксидов. Настоящая работа включает в себя (1) глубокую методическую проработку, относящуюся к обоснованию выбранного квантово-химического приближения, способного достоверно описать геометрические и термодинамические параметры замещенного нитрозооксида, (2) подробное изучение возможных путей трансформации нитрозооксида с установлением набора ключевых стационарных точек на поверхности потенциальной энергии реакции и механизмов процессов с участием ArNOO , включая как химические, так и конформационные превращения, проведение детального кинетического анализа этих механизмов.

Диссертационная работа Юсуповой Альфии Равиловны несомненно является актуальной для более глубокого понимания химических и конформационных превращений ArNOO , а также различных внутримолекулярных эффектов, лежащих в их основе.

Структура диссертации

Диссертационная работа А.Р. Юсуповой содержит в достаточном объеме все необходимые разделы, отражающие суть проведенных исследований. Во введении дана общая характеристика и актуальность работы, поставлена цель и определены задачи исследования, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы представляет собой анализ 125 литературных источников, охватывающих электронное строение, химические свойства, а также методы генерации и идентификации простейшего и ароматических нитрозооксидов. Немалую часть литературного обзора занимает рассмотрение механизма трансформации ароматических нитрозооксидов, включая кинетические исследования. Обзор построен и написан логично, цитируются ссылки на актуальные данные, наиболее близкие по тематике к результатам настоящих исследований, практически не содержит опечаток в тексте и ошибок на схемах.

В *методической части* диссертации приведены общие характеристики задействованных

функционалов, основные формулы расчета термодинамических характеристик и некоторые постулаты теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах». Указаны основные квантово-химические пакеты, с использованием которых получены представленные в работе результаты.

Обсуждение результатов исследований, полученных Юсуповой А.Р. в ходе выполнения теоретической работы, включает 9 подразделов:

- (1) выбор квантово-химического приближения, способного адекватно отразить многоконфигурационный характер распределения электронной плотности в молекуле;
- (2) анализ строения и ИК-спектра ароматических нитрозооксидов, сопоставление экспериментальных и расчетных данных, полученных с использованием выбранных функционалов (M06-L, mPWPW91, OLYP, HCTH);
- (3-5) возможные конформационные переходы в *o*- и π -фенилнитрозооксидах и влияние растворителя на них;
- (6) кинетический анализ конформационных превращений; на основании сопоставления времен релаксации конформационных превращений и времен жизни *транс*-/*цис*- изомеров делается вывод о значимой роли конформационных превращений в динамике расщепления ArNOO;
- (7) влияние природы и положения заместителя на внутримолекулярную перегруппировку ArNOO; приведены результаты анализа стерического, индукционного и мезомерного эффектов заместителей, оказывающих влияние на реакционный центр *o*-циклизации;
- (8) обширный подраздел, посвященный кинетическому моделированию внутримолекулярных превращений *o*-замещенных ароматических нитрозооксидов, который включает в себя спектральные свойства изомеров и их идентификацию, обсуждение механизма гибели нитрозооксидов, подкрепленное результатами математического моделирования;
- (9) внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов, содержащих вторичную N-H-связь, в данном разделе проанализировано внутримолекулярное взаимодействие нитрилоксидной группы с N-нуклеофилом, находящимся в π -положении ArNOO.

Смысловую часть работы завершает *заключение и выводы* (всего пять пунктов), кратко аккумулируя информацию, полученную в ходе исследования.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

В работе на основе сравнения с экспериментальными данными, а также с результатами расчетов высокоуровневого *ab initio* приближения [CCSD(T)/6-311+G(d,p)], предложены квантово-химические методы, достоверно воспроизводящие комплекс ключевых

характеристик ароматических нитрозооксидов. Также показано, что применение гибридных функционалов, содержащих хартри-фоковскую обменную энергию, при расчете электронной структуры ароматических нитрозооксидов сопряжено с высокой ошибкой ввиду заметного вклада бирадикального резонанса.

К основным достижениям данного исследования следует отнести вывод о сопоставимости времени взаимных переходов между изомерными состояниями ArNOO и экспериментально фиксированными временами жизни нитрозооксидов. Выявлено, что конформационные переходы в арилнитрозооксидах влияют на экспериментально определяемые константы скорости необратимых реакций ArNOO, что доказано при математическом моделировании необратимой гибели 2,4-диметоксифенилнитрозооксида и 2-метил-4-[(2E)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилнитрозооксида. Впервые описано влияние заместителя на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции орто-циклизации моно-замещенных арилнитрозооксидов. Показано, что для орто-замещенных ArNOO наблюдается редкий случай «инвертированного» стерического эффекта, когда увеличение объема заместителя ускоряет протекание внутримолекулярной трансформации.

Впервые локализованы новые траектории дальнейшего превращения нитрилоксида, образующегося в результате *o*-циклизации ArNOO. Показано, что при наличии в исходном нитрозооксиде π -заместителя, содержащего кратную связь, трансформация протекает по механизму [3+2]-электрофильного циклоприсоединения CNO-группы по кратной углерод-углеродной связи, а при наличии заместителя, содержащего вторичный атом азота, – в результате атаки нитрилоксида на неподеленную электронную пару гетероатома. В последнем случае реакции предшествует таутомеризация реакционного центра с образованием иминного азота.

Таким образом, научная новизна диссертационной работы А.Р. Юсуповой заключается в проведении систематического теоретического исследования внутримолекулярных трансформаций ароматических нитрозооксидов с помощью теории функционала плотности (DFT).

Практическую значимость работы составляет обширный массив количественной информации о строении, спектральных свойствах и энергии ароматических нитрозооксидов. Полученные данные существенно расширяют базу для научно-обоснованных представлений о химических и физико-химических свойствах 1,3-диполярных пероксидных соединений. Также существенно важным аспектом практической значимости работы в контексте химической кинетики является разработка приемов количественного учета скорости конформационных

превращений на экспериментально наблюдаемую константу скорости гибели ArNOO.

Достоверность полученных результатов в настоящей работе обеспечена надежными и современными квантово-химическими приближениями, удовлетворяющими ключевым критериям отбора (длины связей O-O и N-O в простейшем нитрозооксиде, ИК спектры). Выводы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования. Строение рассмотренных соединений надежно установлено современными квантово-химическими методами.

По теме диссертации А.Р. Юсуповой опубликовано 5 статей в высокорейтинговых международных и отечественных журналах, входящих в перечень ВАК. Все аспекты работы прошли апробацию на всероссийских конференциях по химии. Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы и полностью соответствует диссертации.

Замечания по диссертационной работе

1. Работа содержит недостаточное количество иллюстративного материала, большинство геометрических данных изученных структур представлено в виде таблиц. Имеющиеся же рисунки не содержат геометрические характеристики в нужном для понимания объеме, а в некоторых случаях и вовсе не имеют смысла без геометрических параметров (например, Рисунок 47).

2. Не понятно, насколько широко автор использовал AIM-анализ, который упомянут в методической части. В тексте диссертации встречается только один результат по данному методу, без наглядной иллюстрации молекулярного графа.

3. При анализе систем с различными заместителями не были рассмотрены заряды на атомах. Анализ распределения зарядов в зависимости от заместителей помог бы лучше понять механизмы внутримолекулярных превращений ароматических нитрозооксидов.

4. Присутствуют некоторые некорректные формулировки и ссылки. Например, термин "валентные картины" на стр. 58 следует заменить на "резонансные структуры", а ссылку 83 – на оригинальную. Указанная ссылка не имеет отношения к алгоритму Берни.

В целом замечания не носят принципиального характера, а диссертационная работа А.Р. Юсуповой выполнена на высоком научном уровне.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Полученные в диссертационной работе новые данные о конформационных превращениях и внутримолекулярных трансформациях замещенных ароматических

нитрозооксидов представляют несомненный интерес для специалистов в области физической, а также математической и квантовой химии.

С полученными данными целесообразно ознакомить следующие организации: МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского.

Заключение по работе

Оценивая работу в целом, можно заключить, что представленная диссертация является актуальной, логически завершенной научной работой, содержащей принципиально новые, важные для науки и практики результаты. Работа по праву может быть названа научно-квалификационной, в которой решены задачи по установлению механизмов мономолекулярных трансформаций ArNOO , а также взаимосвязи строения ароматических нитрозооксидов с их реакционной способностью в конформационных превращениях и реакциях *o*-циклизации с помощью современных методов расчета электронной структуры. Результаты работы исчерпывающим образом представлены в рецензируемых научных журналах. Таким образом, представленная диссертационная работа А.Р. Юсуповой полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор — Юсупова Альфия Равилевна заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 - физическая химия.

Отзыв подготовлен старшим научным сотрудником лаборатории теоретического моделирования полифункциональных материалов НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, к.х.н. (специальность 02.00.04 – физическая химия) Гапуренко Ольгой Александровной (адрес: 344090 Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2; телефон: +7(903)4048306; адрес электронной почты: gapur@ipoc.sfedu.ru).

Настоящий отзыв обсужден и утвержден в он-лайн режиме по интернету на совместном семинаре лаборатории квантовой химии и лаборатории теоретического моделирования полифункциональных материалов НИИ Физической и органической химии Южного

федерального университета (протокол № 5 от 14 мая 2020 г, присутствовало 12 чел. категории научный персонал).

Заведующий лабораторией квантовой химии, заведующий лабораторией теоретического моделирования полифункциональных материалов НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета, профессор, д.х.н. (специальность 02.00.04)

25.05.2020

Миняев Руслан Михайлович

Адрес: 344090 Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2; телефон: +7(906)1831220; адрес электронной почты: minyaev@ipoc.sfedu.ru

Наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет"

Адрес: 344006, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42; телефон: 8(863) 3051990; адрес электронной почты: info@sfedu.ru.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись

Специалист по работе с персоналом
I категории

«25»

